



樹脂を用い、得られる発泡体が耐熱性を有し、且つ熱加工性が優れ、且つ成形性を有する。ポリオレフィン樹脂の中でもポリプロピレン樹脂は耐熱性が低いことと兼用し、ポリエチレン樹脂に少量のポリプロピレン樹脂を添加して得られる発泡体より発泡体の製造を要する。ところがこの樹脂は発泡過程で熱分解が起る為、均一に混合せず、しかも低密度の発泡体を得ようとして樹脂量を下げると共に、ポリプロピレン樹脂の未発泡部分が在る所に発生し、所望の性質を有する発泡体を得ることができなかつた。

本発明者は、前述の如き発泡に際し、更に様々な材料を混入した樹脂、低密度ポリエチレン系混合物を主成分とし、これに熱可塑性熱硬化性樹脂を混合して熱硬化剤とし、これに発泡剤を加えて発泡体より発泡し、発泡後低密度発泡体を得ることにより、耐熱性、耐摩耗性の極めて優れた、しかも熱加工性の優れた発泡体を得ることができるとを要出し、本発明を完成した。

も含まれる。また、ポリメチレン系樹脂も同様にメチレンの単独重合体のみならず、メチレン-ベンゼン共重合体、メチレン-メチルメタクリレート共重合体等メチレンを主成分とする共重合体をも含むものである。これらの樹脂は、実質的に製造されているものが、本発明に於いて好適である。

本発明に於ける低密度ポリエチレン系混合物と熱可塑性熱硬化性樹脂との比率は、低密度ポリエチレン系混合物の0.1〜0.9倍、熱可塑性熱硬化性樹脂の0.1〜0.9倍、及びポリメチレン系混合物の0.1〜0.9倍であることが必要である。

この理由は次の通りである。即ち、前記樹脂系より熱硬化性樹脂の添加が少くなると、本発明の目的である耐熱性の向上という作用効果を十分に得ることができず、又低密度熱硬化性樹脂の添加が前記樹脂系より多くなると、ポリオレフィン系樹脂発泡体の特徴である、柔軟性が失われ、耐熱性が少なくなること等の弊が生ずる。

即ち、本発明は低密度ポリエチレン系混合物0.1〜0.9倍、熱可塑性熱硬化性樹脂0.1〜0.9倍の混合物をポリメチレン系混合物の0.1〜0.9倍よりなる熱硬化剤と混合し、これを発泡剤で加混合し、この混合物を大気中に吐出し、発泡体を得る。この発泡体を冷却せしめて低密度ポリエチレン系混合物、熱可塑性熱硬化性樹脂混合物及び必要に応じてポリメチレン系混合物が均一に混合されたポリオレフィン系樹脂発泡体を得る方法を開発とするものである。

本発明に於いて使用される熱硬化剤は低密度ポリエチレン系混合物が0.1倍量またはそれ以上を占め、これにポリプロピレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂等の熱可塑性熱硬化性樹脂が10〜0.1倍量混合される。これに必要に応じてポリメチレン系樹脂が添加される。

これらの樹脂は単独重合体のみならず、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体等オレフィンを主成分とする共重合体

質が失われるからである。

更に本発明に於いて、ポリオレフィン系樹脂以外に、少量のポリメチレン樹脂を添加しても良い。ポリメチレン系樹脂を添加する理由は、前記樹脂の熱硬化性及び発泡性の高い樹脂発泡体を得る作用効果を十分に得るからである。しかしポリメチレン系樹脂を添加することにより、樹脂の耐熱性及び発泡時の熱分解の発生等が増加するので、同時に適して適宜使用するものが多い。

次に本発明に於いて使用される熱硬化剤は、有機質である炭化水素及びハロゲン化炭化水素で、 $100^{\circ}\text{C}$ 〜 $200^{\circ}\text{C}$ の温度の沸点を有するものが好適である。例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ネオペンタン、シクロブタン、等の飽和炭化水素、ブタン、イソブタン、ネオペンタンの如き不飽和炭化水素及び炭化メチレンの如きハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらの熱硬化剤は単独で、あるいは混合して使用される。また前記樹脂系を主体として、更に熱硬化剤の

カーボンタン、インペンタン、<sup>ノルヘプタン、メタ</sup>  
ノール、エタノール、アセトン、トルエン等を粗  
重合のある範囲内で混合使用することも可能である。

本発明における吐出方法について詳述すると次の  
通りである。まず本発明に使用する吐出機は、  
通常の発泡体製造用のものならば、適宜使用可能  
である。発泡体を吐出成形法によつて製造する為  
には、発泡剤を吸入することが必要であるが、吐  
出機中で原料樹脂を加熱膨脹し、これに発泡剤を  
圧入する方法が一般的である。この場合、通常の  
発泡吐出成形法と同様に、パーライト、炭酸水素  
ナトリウム、クエン酸、タルクの即ち発泡補助  
剤、染料、顔料等を適宜吸入してもよいこと  
は勿論である。

本発明は原料樹脂と発泡剤とを加圧容器中で均  
一に混合せしめ、この混合樹脂ゲルをノズルより  
低圧等（一般には低圧等圧気である）中に吐出  
し、膨脹させて発泡体を形成させる際、低圧等  
圧等圧気または液体、気体または固体からなる冷

媒が加えられる理由としては次のように考えられる。  
熱可塑性熱状結晶性重合体は低密度ポリエチレン  
系重合体と比較して膨脹率及び吐出温度が $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の  
程度高い。従つて原料を混合して吐出  
するには、熱可塑性熱状結晶性重合体の製造条件で  
吐出せねばならない。しかしながら、熱可塑性  
熱状結晶性重合体原料の吐出温度条件にすると、  
熱可塑性熱状結晶性重合体の未発泡率が衰われて  
くる。熱可塑性熱状結晶性重合体は非常に結晶化  
し易い樹脂で、一度過冷却部分が生ずると、その  
場所を核として次々に結晶化を始め、樹脂が急激  
に固つて流れなくなり、圧力が急上昇して危険な  
状態（暴発、圧力アップ）になる。従つて原料を  
混合して吐出すれば、吐出温度を熱状結晶性重合体の吐  
出温度より多少なりとも高く設定するのが好ましい。  
即ち大気中に吐出される樹脂は多少なりとも熱い  
ので、熱収縮が大きく、発泡倍率も低くなる。  
その為、本発明においては混合樹脂ゲルがノズ  
ルより大気中に吐出した後にも冷却することによ

発泡倍率30153 (3)  
り固体により、強制的に吐出し直後の発泡体を冷  
却することにより、発泡体の収縮を防ぎ、ひいて  
は最終製品の発泡倍率を高めようとするものでは  
ない。冷却の時期は発泡体が生産されつつある過程  
、或いは生成直後のいずれでも良いが、好ましく  
は発泡が生産しつつある時がよい。具体的には、  
樹脂ゲルを低圧等（等圧等圧気）に吐出した後、  
5秒以内に冷却するのが好ましい。冷却時期が遅  
れるとシート中の収縮が多く、発泡倍率が低下す  
る。冷却媒体としては固体、液体、気体を単独で  
使用してもよく、またそれらを併用してもよい。  
例えばサーキュラーダイで吐出する場合、シート  
の内側は固体のプラグで冷却し、外側は冷風、水等  
で冷却してもよい。プラグで冷却する場合ではプ  
ラグを冷却する液体の温度を劣化させることによ  
つて優えられる。冷却媒体または気体等の冷却媒  
体は、通常使用されている冷却機を使用すること  
によつて容易に得ることが出来る。

発泡体を冷却することによって収縮が少なく、発泡倍

り膨脹率を下げ、発泡倍率を上げようとする  
ものである。このような処置を講ずることによ  
り、吐出温度の大幅に異なる樹脂を均一に混合し  
て吐出することが出来るのである。熱可塑性熱状結  
晶性重合体を使用することにより、膨脹率の向上  
の他に、収縮が少なくなり、その為には熱加工を  
簡便にすることが出来る。収縮が少なくなる理由  
としては熱可塑性熱状結晶性重合体は結晶化し易い樹脂  
であるために、混合樹脂ゲルの大気中への放出と  
共に生じる発泡剤の気化により、混合樹脂ゲルの  
温度が下り易くなつて、発泡剤の溶解力が弱くな  
り、収縮が少なくなるからと思われる。

低密度ポリエチレン等では発泡温度が低い為  
に、引取速度を余りコントロール出来ず、所望の  
厚みの発泡体を得る為には、各々の厚みに応じて  
スリットを変えなければならなかつた。しかしな  
がら、熱可塑性熱状結晶性重合体を添加する事  
により発泡温度がかなり高くなり、引取速度のコン  
トロールが出来易い為引取速度のみの調整だけ

で、同一条件で複数の試みの発泡体を得ることが出来る。このことは本発明の発泡体製造法では考えられなかつた事である。

本発明の方法によって得られるポリオレフィン系樹脂発泡体の発泡率および機械特性が良好であるため、発泡の下敷、敷居板、発泡緩衝等のコーナ一の包装等に使用して優れた効果を示す。本発明の作用及び効果をより明白にするため、次に実施例を示す。尚、実施例中、記号は必ずしも示すすべて製造部、又は製造業者である。

# 実施例 1

低密度ポリエチレン重合体 (M I = 0.3) とポリプロピレン重合体 (M I = 0.4) とを基樹脂とし、これにポリブタン 0.1 部及びタング 0.3 部を加えて、タンパーで充分混合し、押出機に供給した。この押出機は内径 5.0 mm の押出管が 1 台よりなるものであり、この押出機の途中より発泡剤として酸素 4.0 の酸化水素を基樹脂 100 部に対し 1.0 部の割合で注入した。この押出機は

時間 52-36139 (4) は 135 °C から 230 °C とした。押出機の先端には直径 5 mm、厚 0.3 mm の鋼板スリットを有する口金を附設し、この口金のスリットより連続的に押出されて発泡体を形成せしめた。尚この時の金型温度は 141 ~ 143 °C とした。この発泡体が大気中放出された直後、約 1 秒以内スリットの外面より 30 °C の空気を吹付けて冷却後、プラスチックを溶融させて、延伸すると共に冷却して鋼板発泡シートを形成した。

得られた多孔性シートは収縮の少ない、発泡が良く均つた、表面を打撃を打つと表面に凹みが生ずるシートであつた。本発明の効果を比較する為、ポリプロピレン重合体を使用しなかつた結果を例として併記した。表中 P は低密度ポリエチレン重合体、PP はポリプロピレン重合体を意味する。本試験は JIS K-6767 の方法に従つた。

このシートを 80 °C 及び 100 °C のキヤーオープン中に 2 時間放置した時の寸法変化を調べてみると次の様になつた。シートの流れ方向を縦、流れと直角方向を横とした時の収縮率を示す。この試験は JIS K-6767 の方法に従つた。

表 2

試験温度(°C)	方 向	試 1	試 2	試 3
80	縦	5.3 %	5.2 %	5.4 %
	横	2.7	0.5	2.6
100	縦	36.7	3.2	3.0
	横	25.6	1.0	4.8

# 比較例 1

実施例 1 を同一条件で、金型温度を 130 ~ 135 °C (ポリプロピレン重合体の融点温度) で押出したが、得られた多孔性シートは発泡部が不均一に発生し、所望の性質を有するシート

表 1

試 号	F.S./P.P.	空気温度	発 泡 率	
			1 日 間 推 算 値	10 時 間 推 算 値
1	100/0	30 °C	10.0	30.0
2	50/50	30 °C	30.8	36.6
3	70/30	30 °C	25.0	36.0

トではなかった。この発泡部分を取り出して分析してみると、殆どがポリプロピレン樹脂であった。

# 実施例 2

実施例 1 の空気の温度を変えた以外は実施例 1 と同一組成、同一方法で押出した結果、得られたシートは図 3 表 2 のように異なる結果であった。本発明の効果を示すため、図 3 表 2 を示す結果を比較した。

表 2

No.	空気温度(°C)	1.1 温度調整		55°C 1.6 時間調整	
		印(mm)	倍率(倍)	印(mm)	倍率(倍)
1	—	5.31	3.2, 5	5.90	2.5, 5
2	10	6.23	3.4, 4	6.30	3.9, 8
3	20	6.20	3.3, 0	6.28	3.0, 5
4	30	6.07	3.0, 8	6.12	3.6, 6

# 実施例 3

低密度ポリエチレン割合率(41=0.4)とポリプロピレン割合率(41=0.4)の 8:2 の比率による混合物、およびポリメチレン割合率(割合率 1.000)とを基材樹脂とし、これにポリブタン 0.1 部及びタルク 0.3 部を加えて、タンブラーで充分混合し押出し機に供給した。この押出機は内径 4.0 mm の押出機 2 台を直列に連結したものである。第 1 番目の押出機の先端より発泡層として発泡剤 4 の酸化水素を基材樹脂 100 部に對し 1.0 部の割合で注入した。第 2 番目の押出機の先端に付設された口金に渡された厚さ 0.5 mm、スリット幅 0.5 mm の環状スリットより大気中に押出して発泡体を形成せしめた。前記の時の金型温度は 140~160 °C とした。

この発泡体が大気中に放出された直後、約 1 秒以内にシートの内外面より 30 °C の空気を吸引して冷却した。インフレーション方式により多孔発泡シートを製造した。

得られた多孔発泡シートの品質は表 3 表 4 に示す。

本発明の効果と比較するに同一組成、同一方法で押出し、ポリメチレン樹脂を使用しなかった結果を表 3 表 4 に示して比較した。

第 4 表

№	給餌温度 °C	給餌量 g	発熱期注入量 g	1日産量 g	外 観
1	34.0	0	12.4	29.5	平滑美麗、柔軟
2	30.0	5	12.1	32.1	平滑美麗、柔軟
3	30.0	15	12.8	32.5	やや発生、やや剛性
4	30.0	20	12.0	40.0	やや発生、やや剛性
5	30.0	30	12.3	41.9	やや発生、剛性強い

第 5 表

№	発熱期(秒)	1日産量(g)	
		発熱期	中
1	1秒以内	40.1	33.5
2	2	36.1	33.5
3	3	37.9	33.7
4	5	30.8	33.2

出願人 阪水化成工業株式会社

代理人 弁護士 山 田 孝

特許願書-26159(6)

第 1 の発明は、ポリプロピレン配合体をソレノイドするに比べてより収縮が小さくなり、又耐熱性が極めて優れることとなる。

第 2 の発明は、第 1 の発明より収縮が小さく、又耐熱性を更に高めることとなる。

第 3 の発明は、同様の用途に使用したとしても好ましく、ポリプロピレン配合体の収縮が更に小さく、又耐熱性が更に優れることとなる。

実施例

実施例 1 を第一組、同一方法で精出し、精製後、第 2 組に示すように第 1 組の外面より約 1.5% の水で洗浄後、第 2 組の表面を乾燥させた。第 2 組は第 1 組と同様の方法で精出し、第 2 組の表面を乾燥させた。第 2 組は第 1 組と同様の方法で精出し、第 2 組の表面を乾燥させた。

6. 前記以外の発明者

特許代理人 山田孝

特許代理人 山田孝

特許代理人 山田孝

特許代理人 山田孝